

*Ігор АНТОЩАК¹, Володимир ВОРОБЕЛЬ¹, Едуард ЛИЧКОВСЬКИЙ²,
Юрій КОВАЛЬ³*

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СТАЛІ 20 ТА 17Г1С У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ З РІЗНИМ ВМІСТОМ ХЛОРИДІВ, H₂S ТА pH

¹*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: qwert@ipm.lviv.ua*

²*Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького
вул. Пекарська, 69, м. Львів, 79010*

³*ДП ОС “УКРТРУБОІЗОЛ”
вул. Наукова, 5а, м. Львів, 79060*

Ihor ANTOSHCHAK¹, Volodymyr VOROBEL¹, Eduard LYCHKOVSKYI², Yuriy KOVAL³

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR STEEL 20 AND 17H1S IN THE AQUEOUS ENVIRONMENT WITH DIFFERENT CONTENT OF CHLORIDES, H₂S AND pH

¹*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: qwert@ipm.lviv.ua*

²*Danylo Halytsky Lviv National Medical University
69, Pekarska Str., Lviv, 79010, Ukraine*

³*“UCRTRUBOISOL”
5a, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine*

ABSTRACT

The influence of chlorides and sulfides concentration on electrochemical corrosion behavior of steels 20 and 17Mn1Si. Established that aging in steel 20 sulfide containing environments reduces the efficiency of cathode processes compared to chloride containing, indicating that inhibition of the reaction of hydrogen corrosion products. It is shown that the increase in aqueous sulphide concentrations from 0.1 to 0.3 mol/l for steel 17H1SU 20 and leads to an increase of more than an order of magnitude of the anode current limit, while limiting cathodic current of hydrogen and corrosion rate virtually unchanged.

KEY WORDS: *corrosion, steel 20, steel 17H1S, electrochemistry.*

ВСТУП

Сірководнева корозія, яка відбувається за електрохімічним механізмом, – одна з основних причин руйнування нафтогазового обладнання [1–6]. Вона є найсерйознішою проблемою в нафтогазовій промисловості, оскільки втрати при пошкодженнях і аваріях дуже значні, а витрати світової нафтової промисловості на боротьбу з нею складають 3,7 млрд. доларів на рік [7]. За хімічною агресивністю, корозійною дією, токсичністю сірководень є унікальною речовиною, яка практично не має аналогів у природі за комплексністю свого негативного впливу на навколишнє середовище. Сумісна дія високоагресивного корозивного середовища та постійних і значозмінних напружень призводить до виникнення чисельних дефектів обладнання та їх передчасного руйнування. Згідно зі стандартами, які регламентують вимоги дослідження сталей у сірководневих середовищах, опірність корозійно-механічному руйнуванню визначають в розчині NACE (5 % NaCl + 0,5 % CH₃COOH, насичення H₂S, за температури 24±3 °C), який є сильно агресивним. Проте такі стандарти призводять до завищених вимог. Тому вивчення впливу сірководневих середовищ різної агресивності на процеси зародження та розвитку корозійно-механічних тріщин є актуальним для оцінки роботоздатності конструкційних матеріалів в експлуатаційних умовах газонафтовидобувної і нафтопереробної промисловості України, прогнозування їх стійкості та розроблення методів захисту.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували поведінку сталей 20 та 17Г1СУ у середовищах з різною концентрацією хлоридів, сульфідів та рН. Для цього знімали поляризаційні криві у відповідних розчинах за

такою методикою. Зразок витримували в робочому розчині до стабілізації потенціалу. Після цього включали катодну розгортку потенціалу і знімали катодну вітку поляризаційної кривої до ~ -1700 мВ, вмикали реверс розгортки і знімали повну поляризаційну криву до граничних анодних струмів. Потім зразок зачищали, витримували в робочому розчині до стабілізації потенціалу і, ввімкнувши анодну розгортку потенціалу, знімали анодну вітку поляризаційної кривої до граничних анодних струмів і, для отримання характеристик утворення пітингів та їх репасації, знімали реверсну криву. Швидкість розгортки потенціалу у всіх випадках становила 0,5 мВ/с. Всі вимірювання проводили відносно насиченого хлоридсрібного електроду порівняння.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Показано, що для сталі 20 (рис. 1 *a*) та 17Г1СУ (рис. 1 *b*) збільшення концентрації натрію хлориду від 1 до 8 % призводить до зростання майже на порядок анодних граничних струмів і катодних струмів розряду водню за однакової перенапруги. Проте струм корозії сталі 20 зростає незначно, а 17Г1СУ – приблизно в 4 рази. Це пов'язане з тим, що корозія контролюється розрядом кисню, а лімітуючим процесом є дифузія кисню до електроду. Слід зазначити, що переважне зростання струмів спостерігається зі зростанням концентрації натрію хлориду від 1 до 3 %. Подальше збільшення концентрації NaCl до 8 % майже не змінює вказані характеристики. Корозійні процеси для обох сталей протікають за катодного контролю з кисневою деполізацією.

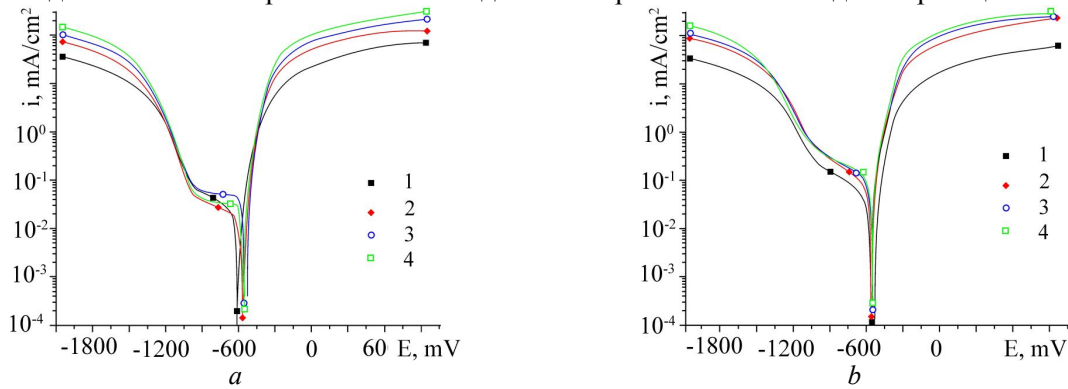


Рис. 1. Поляризаційні залежності сталей 20 (*a*) та 17Г1СУ (*b*) в розчинах хлориду натрію. 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 8% NaCl.

Fig. 1. Polarization dependence of steel 20 (*a*) and 17Mn1Si (*b*) in solution of sodium chloride.

На рис. 2 *a* приведені поляризаційні залежності сталі 20 в 0,1 (криві 1 і 1') та 0,3 М (крива 2) розчині Na_2S . Видно, що вигляд поляризаційних кривих за різних концентрацій сульфиду натрію є подібним, а струми корозії практично однакові. Помітною вона є лише близько та за граничних анодних струмів і катодних струмів виділення водню за однакової перенапруги (20 і 32 mA/cm^2).

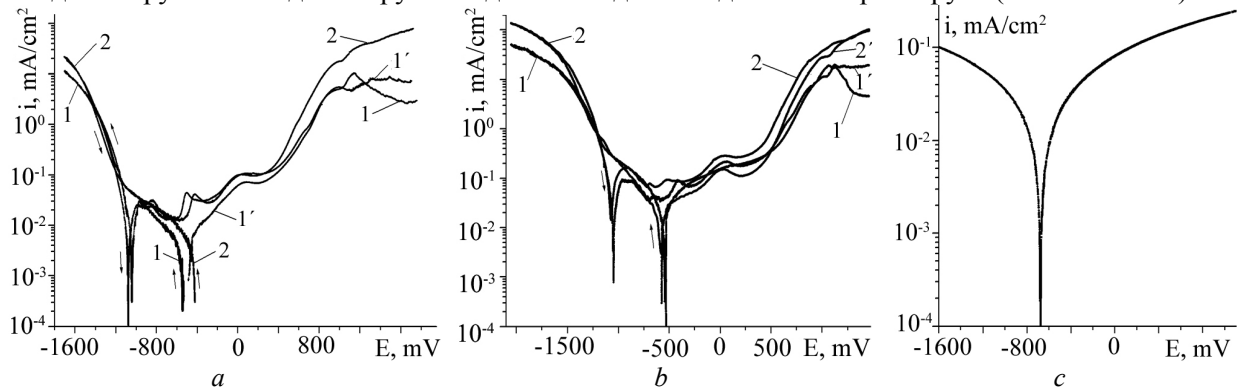


Рис. 2. Поляризаційні залежності сталі 20 (*a*) і 17Г1СУ (*b*, *c*) у 0,1 (1 і 1') та 0,3 М (2 і 2') розчині Na_2S . (1', 2' – анодні вітки зняті від стабілізованого в Na_2S потенціалу) та в насиченому водному розчині H_2S (*c*).

Fig. 2. Polarization dependence of steel 20 (*a*) and 17Mn1Si (*b*, *c*) 0.1 (*1* and *1'*) and 0.3 m (*2* і *2'*) Na_2S solution. (*1'*, *2'* – anodic branch taken from a stabilized potential Na_2S) and a saturated aqueous solution of H_2S (*c*).

Аналогічні дослідження сталі 17Г1СУ приведені на рис. 2 *b*. Потенціал переходу струму через нуль після реверсу потенціалу зміщується на ~ 550 мВ для обох концентрацій сульфідів. Встановлено, що збільшення у водних розчинах концентрації сульфідів з 0,1 до 0,3 моль/л призводить до зростання майже на порядок анодного граничного струму, тоді як катодний струм виділення водню за однакової перенапруги зростає в $\sim 3,5$ рази. При цьому швидкість корозії практично не змінюється. У насиченому розчині сірководню (рН 4) $i_{\text{кор}}$ незначно зростає (рис. 2 *c*).

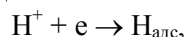
Для в'ясування природи цих змін знімали поляризаційні залежності сталі 20 в дистильованій воді (рис. 3 *a*) та 3 %-му розчині натрію хлориду з різною підготовкою поверхні (рис. 3 *b*). У першому випадку (криві 1 на рис. 3 *a* та 3 *b*) зразок зачищали, витримували в дистильованій воді до стабілізації потенціалу і подавали катодну розгортку. Після досягнення катодних струмів ~ 10 мА/см² включали реверс потенціалу і знімали поляризаційні залежності до граничних анодних струмів.

У другому випадку (криві 2 на рис. 3 *a* та 3 *b*) зразок зачищали, витримували в 0,3 М розчині Na₂S упродовж доби і знімали поляризаційні залежності в дистильованій воді або в 3 %-му розчині NaCl, як і в попередньому випадку.

Як показали дослідження на сканівному електронному мікроскопі EVO 40XVP із системою мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA ENERGY 350, на поверхні зразка, який витримували в розчині натрію сульфід утворюється плівка, яка за стехіометричним складом відповідає заліза сульфід (II) FeS.

У всіх зазначених вище випадках поляризаційні залежності знімали у розчинах, в яких були відсутні сульфідні іони. При цьому частковим розчиненням сульфідів заліза можна знехтувати, оскільки його добуток розчинності є малим ($DP_{\text{FeS}}=3,7 \cdot 10^{-19}$), тобто концентрація сульфідів буде меншою за $6,1 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

З рис. 3 *a* та 3 *b* видно, що після витримки зразка в 0,3 М розчині Na₂S катодні струми виділення водню за однакової перенапруги дещо зменшуються, що, очевидно, пов'язано з частковим заповненням поверхні електроду сульфідом заліза, який зменшуючи ефективну поверхню сталі, перешкоджає розряду іонів водню



водночас стимулюючи його наводнення. Це може відбуватися за рахунок того, що частки FeS, які знаходяться на поверхні, заважають поверхневій дифузії атомів водню та їх молекулізації



і, як наслідок, – відводу H₂. Відбувається заповнення поверхні сталі атомами водню, що сприяє їхньому проникненню у метал.

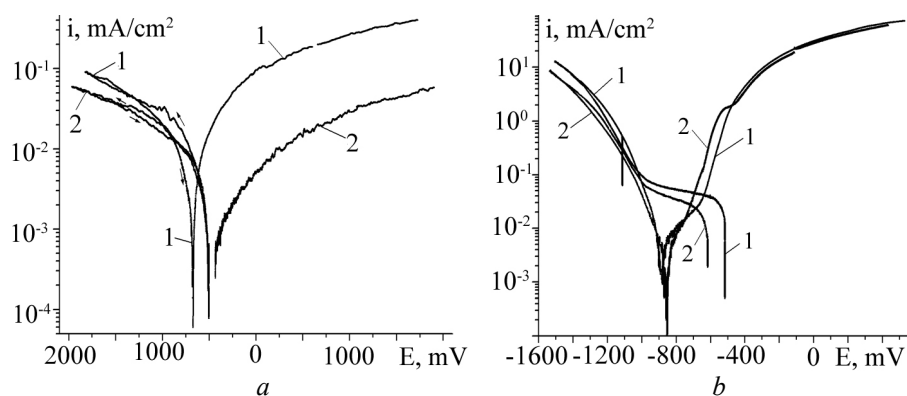


Рис. 3. Поляризаційні залежності сталі 20 у дистильованій воді (*a*) та в 3 %-му розчині NaCl (*b*).

1 – після стабілізації потенціалу в дистильованій воді (*a*) та в 3 %-му розчині NaCl (*b*);

2 – після витримки протягом доби в 0,3 М розчині Na₂S.

Fig. 3. Polarization dependence of steel 20 in distilled water (*a*) and 3% solution of NaCl (*b*).

1 – after stabilization capacity in distilled water (*a*) and 3% NaCl solution (*b*);

2 – after holding overnight in 0.3 M solution of Na₂S.

Анодні граничні струми після витримки в дистильованій воді на порядок вищі, ніж після витримки в розчині сульфідів натрію. У хлоридвмісних середовищах анодні граничні струми в обох випадках однакові і на кілька порядків вищі, ніж у дистильованій воді, що пояснюється впливом хлорид-іонів.

Перегин на кривій 2 (рис. 3 *b*) в районі $-500...-550$ мВ приблизно співпадає з піком на кривих 1 і 2 на рис. 2 *a*. Це означає, що дана хвиля відповідає реакції, яка пов'язана з наявністю на поверхні сталі FeS. Наявність двох піків на кривих 1 і 2 на рис. 2 *a* в околі $-750...-950$ мВ вказує на можливість протікання анодних реакцій за потенціалів, які зміщені в бік від'ємніший за компромісний потенціал [8]. Враховуючи наявність одного перегину в цій же області потенціалів на кривих 1 та 2 на рис. 3 *b*, можна зробити висновок, що один з цих піків (рис. 2 *b*) відповідає реакції, в якій не приймають участь сульфідів, а інший, можливо, пов'язаний з наявністю у розчині сульфідів, незалежно від їх наявності на поверхні сталі.

Для точнішого в'яснення знімали поляризаційну залежність у розчині 5 % NaCl з додаванням NaOH до pH 12,9 (рис. 4 *a*), що відповідає водневому показнику з 0,3 М Na₂S. Встановлено, що дійсно на поляризаційній залежності проявляється лише один пік. Тому можна стверджувати, що інший пов'язаний з реакцією з сульфідами.

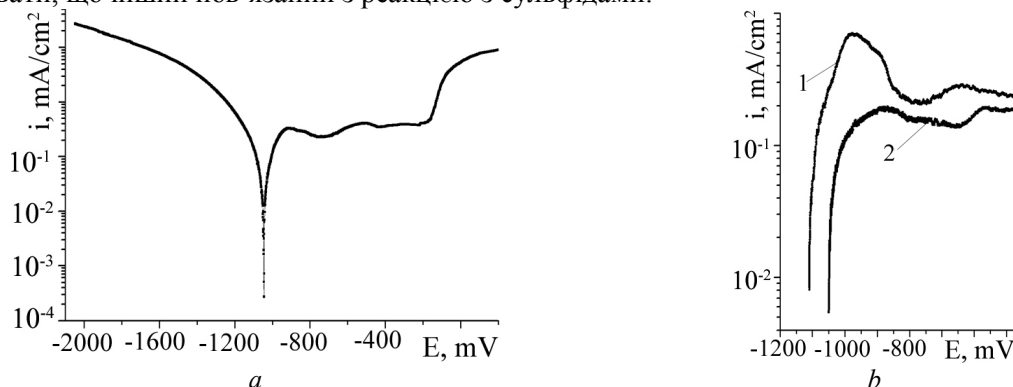


Рис. 4. Поляризаційні залежності сталі 17Г1СУ в розчині 5 % NaCl + NaOH до pH 12,9 (*a*) та фрагменти анодних поляризаційних залежностей сталі 17Г1СУ в розчині 0,3 М Na₂S + 5 % NaCl (pH 12,9) (2) і після підключення його до pH 13,9 (1).

Fig. 4. Polarization dependence steel 17Mn1Si solution in 5% NaCl + NaOH to pH 12.9 (*a*) and fragments anodic polarization dependency steel 17Mn1Si in a solution of 0.3 M Na₂S + 5% NaCl (pH 12.9) (2) and after his pidluzhennya to pH 13.9 (1).

Це підтверджує також зростання одного з піків на сталі 17Г1СУ після підключення розчину 0,3 М Na₂S + 5 % NaCl (pH 12.9) до pH 13,9 (рис. 4 *b*). Вплив добавки 5 % хлориду натрію в розчині сульфідів на корозійну поведінку сталей 20 та 17Г1СУ видно з рис. 5 *a* та 5 *b* відповідно.

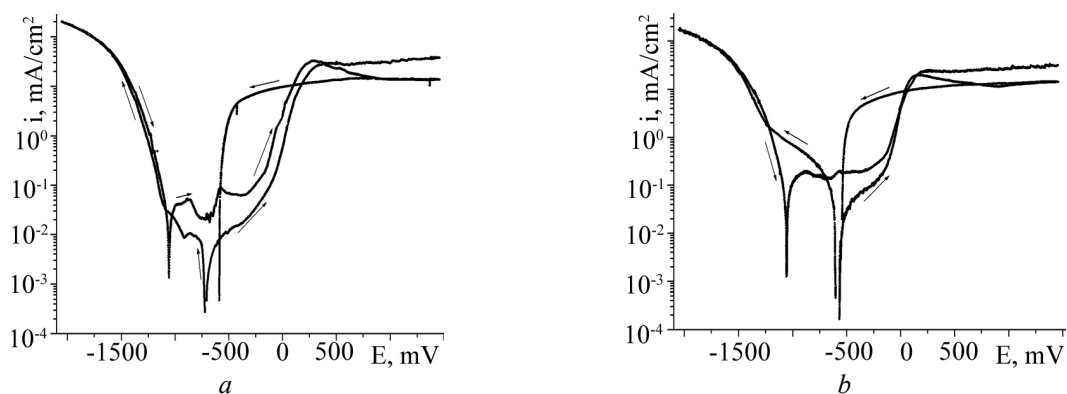


Рис. 5. Поляризаційні залежності сталі 20 (*a*) та 17Г1СУ (*b*) у розчині 0,3 М Na₂S + 5 % NaCl.

Fig. 5. Polarization dependence of steel 20 (*a*) and 17Mn1Si (*b*) in a solution of 0.3 M Na₂S + 5% NaCl.

Добавка в розчині сульфідів 5 % натрію хлориду збільшує швидкість загальної корозії сталі 20 (з $3,4 \cdot 10^{-2}$ до $5,3 \cdot 10^{-2}$ мА/см²) та 17Г1СУ (з $1,2 \cdot 10^{-2}$ до $1,4 \cdot 10^{-2}$ мА/см²). При цьому катодні струми виділення водню за однакової перенапруги практично не змінюються, тоді як граничні анодні струми зменшуються майже на порядок.

На рис. 6 і 7 наведені поляризаційні залежності сталей 20 (рис. 6 *a* і 7 *a*) та 17Г1СУ (рис. 6 *b* і 7 *b*) у розчинах (0,5 % CH₃COOH + 5 % NaCl) (рис. 6) та NACE (рис. 7).

Порівнявши рис. 6 а і 7 а і 8, видно, що насичення розчину 0,5 % CH_3COOH + 5 % NaCl сірководнем зменшує струми корозії з $1,33 \cdot 10^{-1}$ до $8,00 \cdot 10^{-2}$ mA/cm^2 сталі 20, і вони є незначно вищими, ніж струми корозії цієї сталі в 5 %-му розчині хлориду натрію (рис. 1 а). Незначно зростають і анодні граничні струми, а катодні струми виділення водню за однакової перенапруги зменшуються майже на порядок.

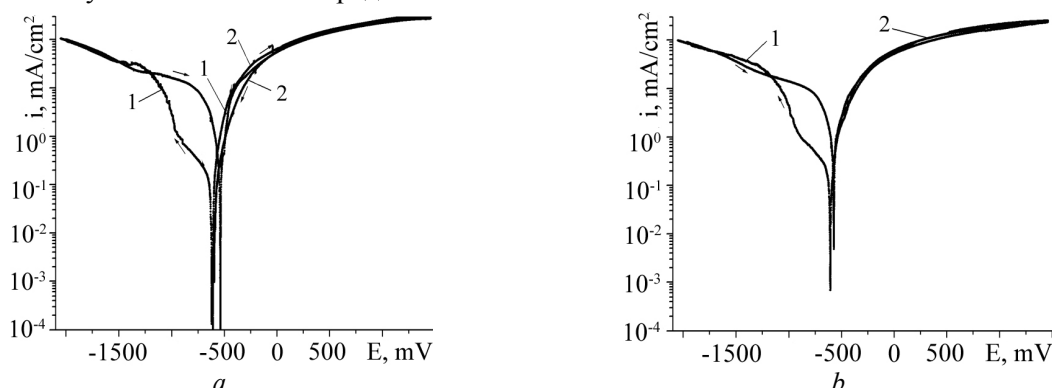


Рис. 6. Поляризаційні залежності сталі 20 (а) та 17Г1СУ (b) в розчині 0,5 % CH_3COOH + 5 % NaCl :
1 – від стаціонарного потенціалу в катодну область і зворотній хід;
2 – від стаціонарного потенціалу в анодний бік.

Fig. 6. Polarization dependence of steel 20 (a) and 17Mn1Si (b) in a solution of 0,5% CH_3COOH + 5% NaCl
1 – from stationary potential in the cathode region and reverse; 2 – from stationary potential in the anode region.

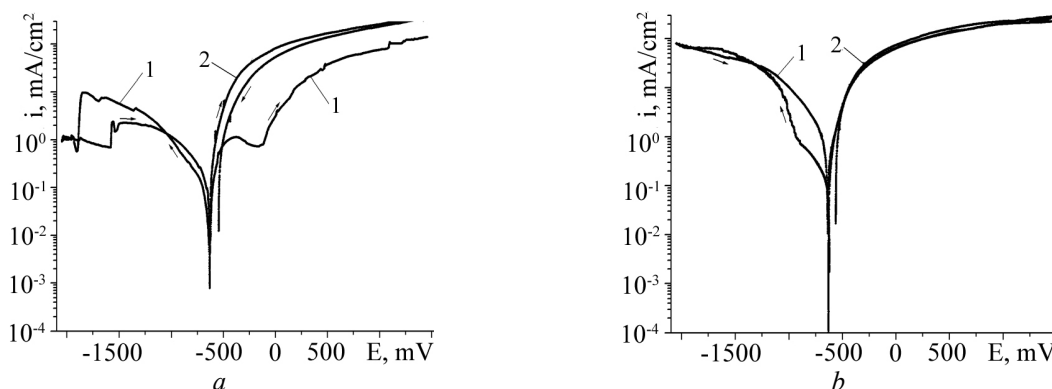


Рис. 7. Поляризаційні залежності сталі 20 (а) та 17Г1СУ (b) в розчині NACE:
1 – від стаціонарного потенціалу в катодну область і зворотній хід;
2 – від стаціонарного потенціалу в анодний бік.

Fig. 7. Polarization dependence of steel 20 (a) and 17Mn1Si (b) in solution NACE:
1 – from stationary potential in the cathode region and reverse; 2 – from stationary potential in the anode region.

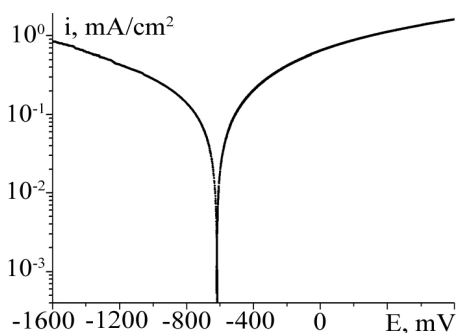


Рис. 8. Поляризаційні залежності сталі 17Г1СУ у розчині 0,5 % CH_3COOH + H_2S (нас.).

Fig. 8. Polarization dependence steel 17Mn1Si a solution 0,5% CH_3COOH + H_2S (us).

Подібне порівняння для сталі 17Г1СУ показує, що насичення сірководнем теж призводить до зменшення в струмів корозії сталі з $1,05 \cdot 10^{-1}$ до $6,96 \cdot 10^{-2}$ mA/cm^2 . При цьому граничні анодні струми залишаються практично незмінними, а струми виділення водню за однакової перенапруги незначно зменшуються.

Це, очевидно, пов'язано з тим, що кисле середовище, яким є розчин 0,5 % CH_3COOH + 5 % NaCl , перешкоджає утворенню оксидних плівок на поверхні сталі. Додаток сірководню призводить до утворення на поверхні сталі сульфідних плівок, які, хоча і не є щільними, проте перешкоджають транспорту реагентів до межі розділу “метал – середовище”, збільшуючи товщину дифузійно-

го шару та запобігаючи конвекції розчину біля поверхні робочого електрода, а також зменшуючи ефективну поверхню робочого електрода зі сталі.

Слід зазначити, що швидкість корозії сталі 20 у розчині NACE є в ~ 2 рази меншою, ніж швидкість корозії 17Г1СУ у цьому ж розчині. В розчині 0,5 % CH_3COOH + 5 % NaCl їх швидкості корозії є практично однаковими.

Для вивчення впливу компонентів розчину на корозію сталей були проведені експерименти з різним складом розчину. Так струми корозії у розчині 0,5 % CH_3COOH + H_2S (нас.) (рис. 8), тобто за відсутності натрію хлориду, становлять $1,66 \cdot 10^{-2}$ mA/cm^2 і є меншими, ніж у розчині NACE.

ВИСНОВКИ

1. Зі зростанням концентрації водного розчину NaCl від 1 до 8 % (рН 7) швидкість корозії ($i_{\text{кор}}$) сталі 20 змінюється незначно, а сталі 17Г1СУ – збільшується в ~ 4 рази, а катодні струми розряду водню за однакової поляризації зростають приблизно на порядок. Швидкість корозії лімітується катодною реакцією відновлення кисню. Зниження рН хлоридвмісного розчину від 7 до 3 додаванням оцтової кислоти супроводжується зростанням їх $i_{\text{кор}}$ в 1,7 рази. Зміна концентрації Na_2S у межах 0,1...0,3 моль/л (рН 12,9...13,2) не впливає на швидкість корозії цих сталей, значення якої в 4–5 рази менше, ніж у хлоридних середовищах. При додаванні натрію сульфідів до хлоридвмісного розчину з рН 13,2 $i_{\text{кор}}$ знижується в 4,0...4,7 рази.

2. Встановлено, що збільшення у водних розчинах концентрації сульфідів з 0,1 (рН 12,9) до 0,3 (рН 13,2) моль/л для сталей 20 та 17Г1СУ призводить до зростання більш, ніж на порядок анодного граничного струму, тоді як катодний струм виділення водню за однакової перенапруги зростає в $\sim 2,3$ рази для сталі 20 і в ~ 4 рази для 17Г1СУ, а швидкість корозії практично не змінюється.

3. Встановлено, що витримка упродовж доби сталі 20 у сульфідвмісних середовищах порівняно із витримкою у хлоридвмісних призводить до зниження ефективності катодних реакцій виділення водню, що, напевне, пов'язано з утворенням на поверхні сталі плівок сульфідів заліза, розряд водню на яких утруднений через їх низьку провідність. Ефективна поверхня робочого електрода зменшується. Сповільнюється також відвід водню від поверхні у зв'язку зі збільшенням дифузійної зони і блокування ним електрода.

4. Додаток в підлученні розчини сульфідів 5 % натрію хлориду майже не впливає на швидкість корозії загальної корозії сталі 20 (з $3,47 \cdot 10^{-3}$ до $5,33 \cdot 10^{-3}$ mA/cm^2) та 17Г1СУ (з $1,23 \cdot 10^{-2}$ до $1,39 \cdot 10^{-2}$ mA/cm^2). При цьому катодні струми виділення водню за однакової перенапруги зменшуються незначно (з $1 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^2$ mA/cm^2 для обох сталей).

5. Встановлено, що насичення розчину 0,5 % CH_3COOH + 5 % NaCl сірководнем зменшує в ~ 2 рази струми корозії сталей 20 та 17Г1СУ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Shoesmith D.W., Taylor P., Bailey M.G., & Owen D.G. The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 °C, 125 // J. Electrochem. Soc. – 1980. – P. 1007-1015.
2. Shoesmith D.W. Formation, transformation and dissolution of phases formed on surfaces // Lash Miller Award Address, Electrochemical Society Meeting, Ottawa, Nov. 27, 1981.
3. Smith S.N. and Wright E.J. Prediction of minimum H_2S levels required for slightly sour corrosion // Corrosion/94, Paper no. 11, NACE International, Houston, Texas, 1994.
4. Smith S.N. and Wright E.J. Prediction of corrosion in slightly sour environments // Corrosion/2002, Paper no. 02241, NACE International, Houston, Texas, 2002.
5. Smith S.N. and Joosten M. Corrosion of carbon steel by H_2S in CO_2 containing oilfield environments // Corrosion/2006, Paper no. 06115, NACE International, Houston, Texas, 2006.
6. Bonis M., Girgis M., Goerz K., and MacDonald R. Weight loss corrosion with H_2S : using past operations for designing future facilities // Corrosion/2006, Paper No. 06122, NACE International, Houston, Texas, 2006.
7. J. Chater. http://www.valve-industry.ru/pdf_site/63/63_komp_Chater.pdf
8. Зарцын И.Д., Федяни Д.О. Растворение низкоуглеродистой стали при катодной поляризации в кислых нитратных средах // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 3, – С. 301-306.